

Requested document:

[JP2258809 click here to view the pdf document](#)

ETHYLENE-VINYL ALCOHOL RANDOM COPOLYMER, MOLDED AND LAMINATED BODY THEREOF

Patent Number:

Publication date: 1990-10-19

Inventor(s): TOKOO MAKIO; AOYAMA AKEMASA; MORIYA TAKESHI; NAKAO SUKEHIKO; AMIYA SHIGETOSHI

Applicant(s): KURARAY CO

Requested Patent: [JP2258809](#)

Application

Number: JP19890080596 19890330

Priority Number

(s): JP19890080596 19890330

IPC Classification: B32B27/28; C08F210/02; C08F216/06

EC Classification:

Equivalents: JP2721542B2

Abstract

PURPOSE: To obtain the subject copolymer, consisting of respective specific amounts of ethylene units and vinyl alcohol units with a low structural unit content of glycol bonds and suitable as food packaging materials, etc., due to excellent gas permeation resistance at high humidities. CONSTITUTION: The objective copolymer, consisting of structural units expressed by formulas I to III, the content of ethylene units expressed by formula I being 20-60mol% based on the total amount of the structural units expressed by formulas I to III, the content of vinyl alcohol units expressed by formula II being $\geq 98\text{mol\%}$ based on the total amount of the structural units expressed by formulas II and III, the content (A%) of the structural units of 1,2-glycol bonds satisfying the formula $A \leq 1.58 - 0.0244XE$ [E is the content (%) of the structural units expressed by formula I] and having 0.05-0.2/g intrinsic viscosity. The above-mentioned copolymer is preferably obtained by carrying out solution polymerization of vinyl acetate and ethylene in the presence of an alcohol at ≤ 25 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑪ 公開特許公報 (A)

平2-258809

⑫ Int. Cl.

C 08 F 210/02
B 32 B 27/28
C 08 F 216/06

識別記号

M J G
1 0 2
M K V

庁内整理番号

7167-4 J
6762-4 F
6904-4 J

⑬ 公開 平成2年(1990)10月19日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全9頁)

⑭ 発明の名称

エチレン-ビニルアルコールランダム共重合体、成形体および積層体

⑮ 特願 平1-80596

⑯ 出願 平1(1989)3月30日

⑰ 発明者

床尾 万喜雄

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

⑰ 発明者

青山 明正

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

⑰ 発明者

守谷 健

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

⑰ 発明者

中尾 介彦

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内

⑰ 発明者

網屋 繁俊

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内

⑰ 出願人

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

⑰ 代理人

弁理士 本多堅

明細書

1. 発明の名称

エチレン-ビニルアルコールランダム共重合体、成形体および積層体

2. 特許請求の範囲

(1) 下記(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅲ)の構造単位からなり、

-CH₂-CH₂- (Ⅰ)-CH₂-CH-
|
OH-CH₂-CH-
|
OCOCH₃エチレン成分(Ⅰ)の含有量が20~60モル%
(Ⅰ)+(Ⅱ)+(Ⅲ)の含有量に対する値)、ビニルアルコール成分(Ⅱ)の含有量が98モル%以上(Ⅱ)+(Ⅲ)の含有量に対する値)であり、1,2-グリコール結合の構造単位含有量が下記(N)式を満足し、かつ固有粘度が0.05~0.2L/gであるエチレン-ビニルアルコールランダム共重合体。

A≤1.58-0.0244×E (N)

ここで、Aは1,2-グリコール結合の構造単位含有量(モル%)、Eは(Ⅰ)成分の含有量(モル%)である。

(2) 請求項1記載のエチレン-ビニルアルコールランダム共重合体からなり、かつ酸素透過率が下記(V)式を満足する成形体。

Log P≤1.204×10⁻³×E²-0.103×E-10.15... (V)ここで、Pは温度20℃、相対湿度100%における酸素透過率(CC·cm/cm²·sec·cmHg)、Eは(Ⅰ)成分の含有量(モル%)である。

(3) 請求項1記載のエチレン-ビニルアルコールランダム共重合体層と他の熱可塑性樹脂層の少なくとも二層を含む積層体。

(4) 热可塑性樹脂が、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、熱可塑性ポリエチレン、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルおよびポリカーボネートから選ばれる少なくとも一種の樹脂である請求項3記載の積層体。

(5) 積層体が、食品包装用積層体である請求項3

または4配載の積層体。

3. 発明の詳細な説明

A. 農業上の利用分野

本発明は、高湿度の環境下において耐気体透過性に優れたエチレン-ビニルアルコールランダム共重体、成形体および積層体を提供するものである。

B. 徒來技術

従来、エチレン-ビニルアルコールランダム共重体（以下EVOHと記す）は耐気体透過性、耐油性、耐有機溶剤性等に優れた溶融成形可能な熱可塑性樹脂として広く知られ、種々の包装分野の包装用フィルム、特に食品包装用フィルム、シート、容器等の成形体に好適に用いられてきた。

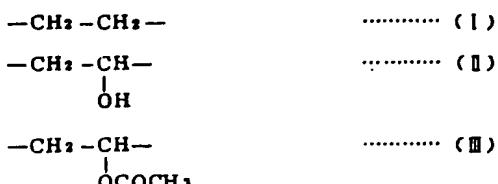
ところで、このようなEVOHは、先ずエチレン-酢酸ビニルランダム共重体は公知の比較的高温における溶液重合で製造し、続いてけん化を公知の方法により行つて得られる（特開昭63-46202）が、そのような方法で得たEVOHは、外部の湿度や温度という環境変化により成形体の

過性の低下が問題になつてゐる。また、後者の方
法はEVOHをフィルム、シートに成形後改めて
アセタール化の処理工程が必要であり、経済的に
不利であるため実用化されるに至つていない。

D. 問題点を解決するための手段

本発明者らは、銳意研究を重ねた結果、1,2-グリコール結合の構造単位含有量が小さいEVOHは、従来のEVOHが持つ良好な透明性、光沢を損なわない上に、耐気体透過性の濃度依存性が小さく、他の熱可塑性樹脂との積層も容易であり、食品包装用等の材料として顕著に優れています。見出●し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は下記(I)、(II)、(III)の構造
基準からなり、



エチレン成分(1)の含有量が20~60モル%

ヤング率や耐衝撃性等の物性が大きく変化したり、特に耐気体透過性の温度による変化が大きく、高温の環境下で耐気体透過性が低下するという欠点を有している。

これらの欠点を改善することは、実用上極めて重要である。該欠点を補うために、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどの低吸水性の樹脂をEVOHフィルム、シートにラミネートして吸湿性を低下させる方法（特開昭60-173038、同60-28661、同62-207338）あるいは、EVOHフィルム、シート表面をアセタール化して耐吸水性を向上させるという方法（特開昭55-2191、53-65378）が提案されている。

C. 確明が解決しようとする課題

しかし、前者の方法ではラミネート加工操作を行う必要ある上に、得られたラミネート成形体も徐々に吸盤し、その結果、EVOHの耐気体透過性が低下し、本質的な解決にはならない。また、近年増大しているレトルト用途ではラミネート成形体においても、EVOHの吸水による耐気体透

{ (I) + (II) + (III) の含有量に対する値 }、ビニルアルコール成分 (II) の含有量が 9.8 モル% 以上 { (II) + (III) の含有量に対する値 } であり、1,2-グリコール結合の構造単位含有量 A が下記 (N) 式を満足し、かつ固有粘度が 0.05~0.2 L/g であるエチレン-ビニルアルコールランダム共重合体である。

$$A \leq 1.58 - 0.0244 \times E \quad \dots \dots \dots (N)$$

ここで、Aは1,2-グリコール結合の構造単位含有量(モル%)、Eは(I)成分の含有量(モル%)である。

また本発明の他の態様は、該EVOHからなり、かつ酸素透過率が下記(V)式を満足する成形体である。

$$\log P \leq 1.204 \times 10^{-3} \times E^2 - 0.103 \times E - 1.015 \quad \cdots (V)$$

ここで、 P は温度 20 °C、相対湿度 100 % における酸素透過率 ($\text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}$)、 E は (1) 成分の含有量 (モル%) である。

また本発明の他の態様は、該EVOHの層と他の熱可塑性樹脂層の少なくとも二層を含む積層体

である。

本発明は、上述の如く、EVOHに含まれる1,2-グリコール結合の構造単位含有量Aが(N)式を満足する値であることが必要である。1,2-グリコール結合の構造単位含有量Aが $A > 1.58 - 0.0244 \times E$ である場合は、耐気体透過性の温度依存性が大となり、本発明の効果を享受し難くなる。1,2-グリコール結合の構造単位含有量Aは、次式(N')を満足することがより好ましい。

$$A \leq 1.49 - 0.0244 \times E \quad \dots \dots \dots \quad (N')$$

なお、本発明でいう1,2-グリコール結合の構造単位含有量は、S.Amiyaら(Analytical Science vol. 1, 91 (1985))に記載された方法に準じて、EVOH試料をジメチルスルホキサイド溶液として、核磁気共鳴法によつて温度90°Cで測定される。

本発明のEVOHは、エチレン成分(I)の含有量は20~60モル%であることが重要であり、好ましくは25~55モル%である。エチレン含有量が20モル%より小さいと、耐水性、耐塩性

に好ましくない。

本発明の1,2-グリコール結合の構造単位含有量の低いEVOHは、代表的には次のような方法で得られる。30°C以下、好適には25°C以下の低温で酢酸ビニル及びエチレンを共重合させ、得られる共重合体をケン化することにより製造できる。共重合は溶液重合、サスペンジョン重合、エマルジョン重合により実施されるが、アルコールの存在下で溶液重合で実施することが工業的に好ましい。溶液重合を実施する場合、溶剤濃度は0~50%，好適には3~30%が好ましく、重合率は通常20~80%，好適には30~60%が好ましい。アルコールは、通常メタノール、エタノール、プロパンノールなどの低級アルコールが工業的に好ましい。共重合操作は回分法式、連続法式いずれも使用できるが、もつばら機はん混合型

が低下するとともに、高湿度下の耐気体透過性が損なわれ、耐ストレスクラッキング性が低下し、また良好な溶融加工特性の保持も困難になる。一方、60モル%より大きいと耐水性、耐塩性は改善されるものの低湿度下の耐気体透過性が悪くなる。いずれにしても包装用としては不適切である。

ビニルアルコール成分(II)の含有量(酢酸ビニル成分のけん化度)は98モル%以上であることが必要であり、好ましくは99モル%以上である。けん化度が98モル%より小さいと熱安定性が悪くなり、溶融加工時にゲルが発生しやすい欠点が生じ、また耐気体透過性、耐油性も低下し、EVOH本来の特性が保持し得なくなり、本発明の効果を享受し難くなる。

酢酸ビニル成分(III)の含有量(酢酸ビニル成分の未けん化度)は2モル%以下であり、0モル%の場合も含まれる。

また、本発明のEVOHは、フェノール8.5重量%と水1.5重量%との混合溶媒中、30°Cの温度で測定した固有粘度が0.05~0.2L/gの範

重合槽を用いた流系操作が最も好適である。

EVOHのエチレン含有量は、主として共重合系内に存在する酢酸ビニルと該系内に溶在するエチレン量によつて決り、後者は重合エチレン圧力及び温度などに主として依存する。回分法式の場合、共重合反応特性比に従つて重合率とともに共重合体組成が変動していくことはよく知られているが、単量体組成が一定となるように一方もしくは両方の単量体を添加していく半回分法式を採用することが均一な共重合組成を有する共重合体を得るために、より望ましい。この場合の添加量の算出万法の一例としては、R.J.Hanna(Industrial and Engineering Chemistry vol. 49, 208(1957))が提出している式が挙げられる。連続法式の場合、機はん混合槽を共重合反応槽とする完全混合型1段の流系反応方式が最も好適であり、また2段以上の多段の該流系反応方式の場合には、前記と同様の理由で各段の共重合槽内の単量体組成が一定となるよう、2段以降の該槽に単量体を添加しながら行うことがより好ましい。

本発明における該共重合反応には、それ自体公知の各種のラジカル開始剤が用いられ、例えば2,2'-アゾビス-(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,4,4-トリメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス-イソブチロニトリルなどのニトリル類、ジ-ヨーブロビルバーオキシカーポネート、ビス-4-ヒープチルシクロヘキシルバーオキシジカーポネート、ビス-2-エチル-ヘキシルバーオキシジカーポネートなどのカーポネート類、アセチルシクロヘキサンスルフォニルバーオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルなどの過酸化物などがある。もつばら半減期の、より短い開始剤は前記流系操作にあつては共重合途上経時的に認められる重合系に不溶のゲル状物の生成をほぼ完全に、あるいは大きく抑制しうる点で長期連続重合操作に適して、より好適に用いられる。重合で得られた共重合体は、ついでけん化反応に供せられる。けん化反応は、例えばアルカリ触媒を用いて公知の方法、すなわち通常該共重合体をアルコール溶液として実施し、ア

に用いられる。析出単離された該EVOHは公知の方法で水洗後乾燥される。

また、本発明のEVOHは、本発明の目的が阻害されない限り、少量のプロピレン、イソブテン等のα-オレフィン、ケイ素を含有するオレフィン性不饱和单量体、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸等の不饱和カルボン酸またはその塩、あるいはそのエステル等のコモノマーを共重合成分として含有しても差支えない。

このようにして得られた本発明のEVOHは、成形体、塗料、接着剤等の広範な用途に使用できるが、とりわけ成形体の分野に広く用いられる。成形体としては、主として熔融成形により得たフィルム、シート、またこれらのフィルム、シートを延伸(一軸または二軸延伸)、または必要により熱処理して得たもの、パリソン、パイプ、容器(ボトル(ダイレクトブローボトル、二軸延伸ブローボトル)、熱成形によるカップ)などがあげられる。

本発明のEVOHからなる成形体は、酸素透過

ルコリシスにより反応を行わしめるのが有利である。なかでも、日本特許第575,889号及び同611,557号に開示された塔型反応器を用い、けん化反応途上副生する酢酸メチルを塔底にアルコール蒸気を吹き込んで塔頂から除去しながら行う方法が最も好適に用いることができる。けん化反応に用いるアルカリ触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、ナトリウムメチラート、カリウムメチラートなどのアルコラートなどが用いられる。特に水酸化ナトリウムが工業的には、経済的に有利である。けん化温度は60~175℃の範囲から好適に選ばれる。なかでも、前記塔型反応器を用いる場合には該共重合体の組成にも関するが反応時間の短縮、該EVOHのアルコールへの溶解性等から100℃以上が好適である。

けん化反応後、該EVOHを単離するに当たつては公知の方法が適用可能であるが、なかでも、日本特許第725,520号に開示されたストランド状に析出させ、該EVOHを分離する方法が好適

率が下記(V)式、好適には(V')式を満足する。

$$\begin{aligned} \text{Log}P &\leq 1.204 \times 10^{-3} \times E^2 - 0.103 \times E - 10.15 \quad \cdots (V) \\ \text{Log}P &\leq 1.204 \times 10^{-3} \times E^2 - 0.103 \times E - 10.23 \quad \cdots (V') \end{aligned}$$

ここで、Pは温度20℃、相対湿度100%における酸素透過率(cc·cm/cm²·sec·cmHg)、Eは(I)成分の含有量(モル%)である。

高湿下においてこのような優れた耐気体透過性を示すEVOHは、特に食品包装用材料、特に液体食品包装材料として極めて有用である。

本発明の他の態様は、近年特に要求される特性的多様化、高級化等の要望に答えるべく、1,2-グリコール結合の構造単位含有量の低いEVOHと他の熱可塑性樹脂の層との少なくとも二層を含む積層体を提供することにある。ここで該EVOHと積層するために用いられる熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル、6-ナイロン、6,6-ナイロン等のポリアミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート等が好ましい。これらのうち、

特に好ましいのはポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、熱可塑性ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネートである。また、横層体の構成は、該EVOH/熱可塑性樹脂、熱可塑性樹脂/該EVOH/熱可塑性樹脂、熱可塑性樹脂/該EVOH/熱可塑性樹脂/該EVOH/熱可塑性樹脂等であり、それぞれの熱可塑性樹脂は単層であつてもよいし、場合によつては複層であつてもよい。

また必要であれば該横層体の各層の間には接着性樹脂を配しても良く、該接着性樹脂としては特に制限はないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体などをエチレン性不飽和酸またはその無水物で変性したもの、なかでも無水マレイン酸変性物あるいは無水マレイン酸変性物に未変性の該重合体をブレンドしたものが、より好適に用いられる。

該横層体の成形としては、押出成形、射出成形等の公知の方法が主として採用される。たとえば、

上記のように押出成形、射出成形等により成形された横層体(フィルム、シート、パリソン、パイプ)は、無延伸または延伸(一軸延伸または二軸延伸)横層フィルム、深絞り容器、ダイレクトブロー容器、二軸延伸ブロー容器の材料として使用される。また、カップ状容器のような深絞り容器は、該横層体からなるシートを所定の延伸温度にて深絞り成形、圧空成形、真空成形、プラグアジスト成形等により得られる。このようにして得られた横層体は、詳細は実施例に述べるが、高湿度下における酸素透過性が小さく、包装用に好適に使用され、特に食品包装用として好適に用いられる。

以下、本発明をより理解しやすくするために実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお実施例中の測定項目は下記の方法で行つた。

(1) 酢酸ビニル含有量およびけん化度

JIS-6730-1977に準拠して求めた。

(2) 固有粘度[η] ph

フエノール85重量%と水15重量%との混合溶媒中、30°Cで測定した。

押出成形方法としては多重・複層のT-ダイ押出、インフレーション押出、ブロー押出、二軸等が採用される。また、該横層体は押出ラミネート等のラミネート技術やコーティング技術等によつても成形可能である。ラミネートやコーティングする場合のポリマー基材としては、先に述べた本発明の該重合体けん化物と横層するために用いられる熱可塑性樹脂などのフィルム、シートの他にセロハン、ポリ塩化ビニリデンなどのフィルム、シート(これらは一軸または二軸に延伸されていても良い。また、これらの複層であつてもよい)等が挙げられる。成形温度は150~280°Cの範囲から選ぶことが多い。

また、溶融成形において、本発明のEVOHに可塑剤、安定剤、界面活性剤、架橋剤、充填剤、補強剤繊維等を適当量添加することや、別の熱可塑性樹脂を適当量添加することも可能である。ここで熱可塑性樹脂としては、先に述べた本発明の該共重合体けん化物と横層するために用いられる熱可塑性樹脂等が挙げられる。

(3) メルトフローインデックスMFI

宝工業(株)のメルトイインデクサーを使用し、所定温度(190°Cまたは230°C)で荷重2160gで測定した。

(4) 酸素透過量

モダンコントロール社の酸素透過量測定装置(OX-TRAN 100)を使用して、20°Cで所定の相対湿度に調整した条件のもとで測定した。

(5) 1,2-グリコール結合含有量

EVOH試料をジメチルスルホキサイド溶液として、核磁気共鳴法によつて温度90°Cで測定した。

E. 実施例

実施例1

容量50Lで内部に冷却用コイルをもつ撹はん機付重合槽において、1,2-グリコール結合含有量の値が小さいEVOHを得るために以下に示す条件により混合を実施した。

酢酸ビニル

25.4kg

メタノール

3.1kg

2,2'-アゾビス(4-メトキシ-	2469
2,4-ジメチルバレニトリル)	
重合温度	20°C
重合槽エチレン圧力	1.8.0 kg/cm ²
重合時間	10 hrs

酢酸ビニルの重合率は約20%であつた。該共重合反応液を追出塔に供給し、塔下部からのメタノール蒸気の導入により未反応酢酸ビニルを塔頂より除去した後、該共重合体の45%のメタノール溶液を得た。該共重合体はエチレン含有量27.3モル%、酢酸ビニル含有量72.7モル%であつた。該共重合体のメタノール溶液を塔式けん化反応器に導入し、さらに水酸化ナトリウムを該共重合体に含まれる酢酸ビニル成分に対するモル比が0.025となるように該反応器に供給し、塔下部よりメタノール蒸気を吹込み、塔頂より副生する酢酸メチルを除去しながら、けん化反応を行い、塔底より改質EVOHのメタノール溶液を得た。該メタノール溶液に重量比メタノール/水=7/3の混合蒸気を吹込み、該溶液中の溶剤組成を水/

グリコール結合含有量を表1に示す。

また該EVOHを使用して3種5層の積層フィルムを次の方で得た。すなわち2流路に分岐したメルトチャンネルを有した内外層用押出機、中間層用押出機および接着層用の分岐したメルトチャンネルを有した押出機の組合せと5層Tダイを用いて積層フィルムを得た。成形に使用した樹脂は中間層が前記EVOH、内外層はMFⅠ1.4タ/10分(230°C)のポリブロビレン(三菱油化(株)製のノーブレンMA6)、また接着層はMFⅠ3.9タ/10分(230°C)の無水マレイン酸で変性されたポリブロビレン(三井石油化学(株)製のアドマ-QF500)である。成形温度は中間層用押出機180~235°C、内外層用押出機210~240°C、接着層用押出機220~240°C、Tダイ240°Cである。積層フィルムの厚さ構成は内層/接着層/中間層/接着層/外層=90/10/20/10/90(μ)であつた。これらの積層フィルムの酸素透過量の結果を併せて表1に示す。

メタノール混合系に変えた後、5°Cのメタノール10%水溶液中にストランド状に吐出させ、凝固析出させ、切断して、該EVOHをペレット状物として単離した。十分水洗した後、稀薄酢酸水に浸漬処理して65°C~110°Cで乾燥し、EVOHペレットを得た。該EVOHのけん化度は9.9.5モル%であり、固有粘度は0.116dL/g、MFⅠは4.9dL/10分(230°C)であつた。また、得られたEVOHの核磁気共鳴スペクトルを添附図面第図1に示す。スペクトル1で20ppmから75ppmの領域に認められるいくつかの強い信号はEVOHの主構造によるものであり、それぞれの信号は図中に示したようなメチレンおよびメチンカーボンに帰属される。特に64ppmから72ppmの間の信号はメチンカーボンに帰属される。また74ppm付近の強度の弱い信号は1,2-グリコール結合由来のカーボンに帰属される。メチンおよび1,2-グリコール結合由来のカーボンに帰属された各ピークの積分曲線2から1,2-グリコール結合含有量を決定した。該EVOHの1,2-

実施例2

実施例1と同じ重合槽を用いて、以下に示す条件で重合を実施した。

酢酸ビニル	1.8.6 kg
メタノール	9.6 kg
2,2'-アゾビス(4-メトキシ-	6449
2,4-ジメチルバレニトリル)	
重合温度	20°C
重合槽エチレン圧力	2.0.0 kg/cm ²
重合時間	10 hrs

酢酸ビニルの重合率は約10%であつた。該共重合体はエチレン含有量32.3モル%、酢酸ビニル含有量67.7モル%であつた。実施例1と同様にけん化し単離して、後処理を行つた後、乾燥して、EVOHペレットを得た。該EVOHのけん化度は9.9.5モル%、固有粘度は0.108dL/gであり、MFⅠは2.0dL/10分(190°C)であつた。該EVOHの1,2-グリコール結合含有量を表1に示す。

また該EVOHを使用して3種5層の積層フィ

ルムを実施例1の方法で得た。これらの横層フィルムの酸素透過量の結果を併せて表1に示す。

実施例3

実施例1と同じ重合槽を用いて、以下に示す条件で重合を実施した。

酢酸ビニル	2 0.9 kg
メタノール	1.6 kg
2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2-メチル-2-プロピオニトリル)	2 5 7 g
重合温度	2 0 °C
重合槽エチレン圧力	4 1.5 kg/cm ²
重合時間	1 0 hrs

酢酸ビニルの重合率は約17%であつた。該共重合体はエチレン含有量4.2.4モル%、酢酸ビニル含有量5.7.6モル%であつた。

実施例1と同様にけん化し単離して、後処理を行つた後、乾燥して、EVOHペレットを得た。該EVOHのけん化度は9.9.6モル%、固有粘度は0.098ml/gであり、MFIは4.6g/10分(190°C)であつた。該EVOHの1,2-グリ

は0.135ml/gであり、MFIは0.4g/10分(190°C)であつた。該EVOHの1,2-グリコール結合含有量は表1に示す。

また該EVOHを使用して3種5層の横層フィルムを実施例1の方法で得た。これらの横層フィルムの酸素透過量の結果を併せて表1に示す。

比較例1

実施例1と同じ重合槽を用いて、以下に示す条件で重合を実施した。

酢酸ビニル	2 4.0 kg
メタノール	4.9 kg
2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	2.6 6 g
重合温度	6 0 °C
重合槽エチレン圧力	3 2.5 kg/cm ²
重合時間	1 0 hrs

酢酸ビニルの重合率は約40%であつた。該共重合体はエチレン含有量2.7.0モル%、酢酸ビニル含有量7.3.0モル%であつた。

実施例1と同様にけん化し単離して、後処理を行つた後、乾燥して、EVOHペレットを得た。

コール結合含有量を表1に示す。

また該EVOHを使用して3種5層の横層フィルムを実施例1の方法で得た。これらの横層フィルムの酸素透過量の結果を併せて表1に示す。

実施例4

実施例1と同じ重合槽を用いて、以下に示す条件で重合を実施した。

酢酸ビニル	2 1.9 kg
メタノール	5.1 kg
2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2-メチル-2-プロピオニトリル)	15.4 g
重合温度	2 5 °C
重合槽エチレン圧力	2 6.0 kg/cm ²
重合時間	1 0 hrs

酢酸ビニルの重合率は約10%であつた。該共重合体はエチレン含有量3.2.6モル%、酢酸ビニル含有量6.7.4モル%であつた。

実施例1と同様にけん化し単離して、後処理を行つた後、乾燥して、EVOHペレットを得た。該EVOHのけん化度は9.9.4モル%、固有粘度

該EVOHのけん化度は9.9.5モル%、固有粘度は0.114ml/gであり、MFIは5.3g/10分(230°C)であつた。また得られたEVOHの核磁気共鳴スペクトルを添附図面第2図に示す。スペクトルの帰属は実施例1と同様であり、該EVOHの1,2-グリコール結合含有量を表1に示す。

また該EVOHを使用して3種5層の横層フィルムを実施例1の方法で得た。これらの横層フィルムの酸素透過量の結果を併せて表1に示す。

比較例2

実施例1と同じ重合槽を用いて、以下に示す条件で重合を実施した。

酢酸ビニル	2 3.6 kg
メタノール	2.9 kg
2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	3.1 9 g
重合温度	6 0 °C
重合槽エチレン圧力	4 0.5 kg/cm ²
重合時間	1 0 hrs

酢酸ビニルの重合率は約40%であつた。該共

重合体はエチレン含有量 32.5 モル%、酢酸ビニル含有量 67.5 モル%であつた。

実施例 1 と同様にけん化し単離して、後処理を行つた後、乾燥して、EVOH ベレットを得た。該 EVOH のけん化度は 99.5 モル%，固有粘度は 0.112 L/g であり、MFI は 1.69 / 10 分 (190°C) であつた。該 EVOH の 1,2-グリコール結合含有量を表 1 に示す。

また該 EVOH を使用して 3 種 5 層の横層フィルムを実施例 1 の方法で得た。これらの横層フィルムの酸素透過量の結果を併せて表 1 に示す。

比較例 3

実施例 1 と同じ重合槽を用いて、以下に示す条件で重合を実施した。

酢酸ビニル	12.8 kg
メタノール	1.6 kg
2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルパレロニトリル)	24.6 g
重合温度	20°C
重合槽エチレン圧力	18.0 kg/cm ²

重合温度	20°C
重合槽エチレン圧力	7.0 kg/cm ²
重合時間	10 hrs

酢酸ビニルの重合率は約 20% であつた。該共重合体はエチレン含有量 18.1 モル%，酢酸ビニル含有量 81.9 モル% であつた。

実施例 1 と同様にけん化し単離して、後処理を行つた後、乾燥して、EVOH ベレットを得た。該 EVOH のけん化度は 99.3 モル%，固有粘度は 0.110 L/g であり、MFI は 6.09 / 10 分 (230°C) であつた。該 EVOH の 1,2-グリコール結合含有量を表 1 に示す。

また該 EVOH を使用して 3 種 5 層の横層フィルムを実施例 1 の方法で得た。これらの横層フィルムの酸素透過量の結果を併せて表 1 に示す。

比較例 5

実施例 2 で示した重合の条件と同様の操作し実施した。酢酸ビニルの重合率は約 10% であつた。該共重合体はエチレン含有量 32.4 モル%，酢酸ビニル含有量 67.6 モル% であつた。

重合時間

10 hrs

酢酸ビニルの重合率は約 18% であつた。該共重合体はエチレン含有量 64.0 モル%，酢酸ビニル含有量 36.0 モル% であつた。

実施例 1 と同様にけん化し単離して、後処理を行つた後、乾燥して、EVOH ベレットを得た。該 EVOH のけん化度は 99.3 モル%，固有粘度は 0.073 L/g であり、MFI は 36.9 / 10 分 (190°C) であつた。該 EVOH の 1,2-グリコール結合含有量を表 1 に示す。

また該共重合体を使用して 3 種 5 層の横層フィルムを実施例 1 の方法で得た。これらの横層フィルムの酸素透過量の結果を併せて表 1 に示す。

比較例 4

実施例 1 と同じ重合槽を用いて、以下に示す条件で重合を実施した。

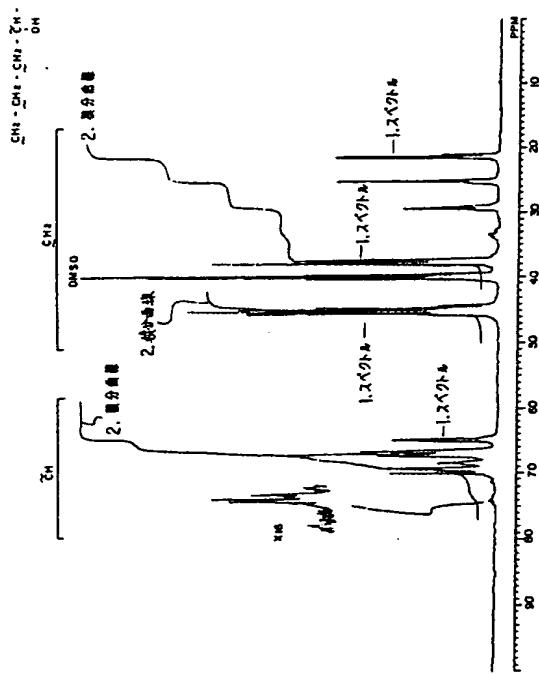
酢酸ビニル	12.8 kg
メタノール	11.7 kg
2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルパレロニトリル)	16.6 g
2,4-ジメチルパレロニトリル	

実施例 2 で水酸化ナトリウムのモル比を 0.019 とした以外は実施例 2 と同様にけん化し単離して、後処理を行つた後、乾燥して、EVOH ベレットを得た。該 EVOH のけん化度は 97.2 モル%，固有粘度は 0.113 L/g であり、MFI は 1.79 / 10 分 (190°C) であつた。該 EVOH の 1,2-グリコール結合含有量を表 1 に示す。

また該 EVOH を使用して 3 種 5 层の横層フィルムを実施例 1 の方法で得た。これらの横層フィルムの酸素透過量の結果を併せて表 1 に示す。

以下余白

第1図



第1表

重合温度 (℃)	重合時間 (モル/分)	重合成分(1)含有量 (%)	重合成分(1)含有量 (モル%)	酢酸ビニル含有量(%)		固有粘度 (ml/g)	酸素透過量 (ml/m² 100mmHg 時)	酸素透過量 (ml/m² 85mmHg 時)
				実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	
20	2.73	0.73	0.91	99.5	0.116	1.7	52	○
20	3.23	0.60	0.79	99.5	0.108	2.2	34	○
20	4.24	0.43	0.55	99.6	0.098	5.9	21	○
25	3.26	0.66	0.78	99.4	0.127	2.9	47	○
60	27.0	1.10	0.92	99.5	0.114	2.7	91	×
60	32.5	0.95	0.79	99.5	0.112	5.0	72	×
20	6.40	0.01	0.02	99.3	0.073	71.0	188	×
20	1.81	0.94	1.14	99.4	0.110	1.2	219	×
20	32.4	0.58	0.79	97.2	0.113	1.0	87	×

1) 単位は $\text{cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{cm}^2 \text{Hz}^{-1}$ (記載の数値に 10^{-14} を乗じたものが酸素透過量の値)。

2) 比較例4、5は製膜時、ゲル化が激しく外観の良好なフィルムは得られなかつた。

F. 発明の効果

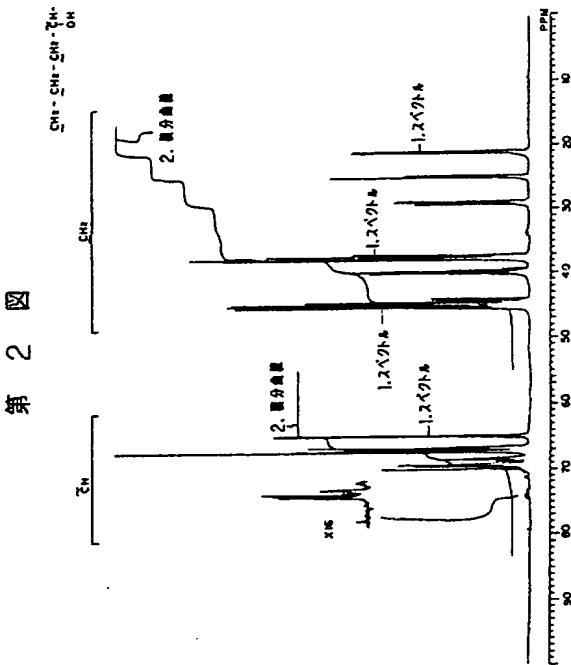
本発明の1,2-グリコール結合の構造単位含有量が特定の値より小さいエチレン-ビニルアルコールランダム共重合体は、高湿度下で酸素透過量が小さい耐気体透過性の優れた性能を有しており、この共重合体を用いた積層体は各種包装分野において、特に食品包装分野においてフィルム、シート、容器の形態で好適に用いられる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のエチレン-ビニルアルコールランダム共重合体(実施例1)の核磁気共鳴スペクトルであり、第2図は通常のエチレン-ビニルアルコールランダム共重合体(比較例1)の核磁気共鳴スペクトルである。

特許出願人 株式会社 クラレ

代理人 弁理士 本多 勝



第2図